PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-277825 Reference 5

(43) Date of publication of application: 24.10.1995

(51)IntCL

CO4B 35/495 CO4B 35/46 H01B 1/08

(21)Application number: 06-107363 (22)Date of filing:

12.04.1994

(71)Applicant: NIPPON CEMENT CO LTD

(72)Inventor: SHIMOJIMA HIROMASA

TSUKAMOTO KEIZO YAMAGISHI SENJO

(54) ELECTRIC CONDUCTIVE CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric conductive ceramic having a lower constant volume resistivity than a carbonadded resin, etc.

CONSTITUTION: A mixture of TiO2 power with 0.01-10mol% M2O5 (M is at least one among Nb, sb and Ta) powder is dried, compacted and fired at 1,000-1,400° C in the air to obtain the objective electric conductive TiO2 ceramic having 103-10100.cm volume resistivity. In other way, a mixture of Al2O3 powder with 1-70mol% TiO2 powder and 0.005-2mol% M2O3 powder with 1-70mol% TiO2 powder and 0.005-2mol% M2O5 powder is dried, compacted and fired at 1,300-1,500° C in the air to obtain the objective electric conductive Al2O3 ceramic having 103-1012O.cm volume resistivity or this electric conductive Al2O3 ceramic is further heattreated at 1,000-1,200° C in the air to obtain the objective electric conductive Al2O3 ceramic having 106-109 O.cm volume resistivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

24.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION (Kokai) NO. 7-277825 (Reference 5)

(For bibliographic dates and summary, please refer to English abstract.)

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

[Claim 1] A conductive ceramic which is produced by mixing, drying and shaping powders, and firing the shaped mixture characterized in that the powders are composed of TiO_2 powder and M_2O_5 powder wherein M is at least one of Nb, Sb and Ta.

[Claim 4] A conductive ceramic which is produced by mixing, drying and shaping powders, and firing the shaped mixture characterized in that the powders are composed of $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ powder, TiO_2 powder and $\mathrm{M}_2\mathrm{O}_5$ powder wherein M is at least one of Nb, Sb and Ta.

[Claim 6] The conductive ceramic according to claims 4 or 5 characterized in that the firing is performed at a temperature of 1300 to 1500 °C.

[Claim 7] The conductive ceramic according to claims 4 or 5 characterized in that the firing is performed at a temperature of 1300 to 1500 °C, and then at a temperature of 1000 to 1200 °C.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0012]

The ceramic of claim 6 has a volume resistivity of 10^3 to $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$, and the value is adjustable based on the ratio of powders to be used.

[0013]

According to the invention of claim 7, a range of a volume resistivity can be narrowed down to 10^6 to $10^9\Omega$ cm. This shows that the ratio of powders and sintering temperature has a smaller effect on the resistivity of the final ceramics.

[0014]

The volume resistivity of the present ceramic depends on amount of M₂O₅ and sintering temperature, while the volume resistivity of a resin comprising carbon powder depends on the amount and dispersion state of the carbon powder. Therefore, the volume resistivity of present ceramic is more stable than that of a carbon powdercomprising resin.

(Attorney added underlines)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公阴番号

特開平7-277825

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)IntCL*

識別紀号

庁内整理番号

BI.

技術表示箇所

CO4B 35/495

35/46

H01B 1/08

C 0 4 B 35/00

35/46

(21)出願梁号

(22)出題日

特度平6-107363

平成6年(1994) 4月12日

(71) 出額人 000004190

日本セメント株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72) 発明者 下嶋 浩正

東京都北区浮間1-3-1-515

(72)発明者 寮本 恵三

千葉県船橋市智志野台 1 -32-22-301

(72) 発明者 山岸 千丈

東京都杉並区荻在2-17-4

(54) 【発明の名称】 游電性セラミックス

(57)【要約】

【目的】 カーボンなどを含有させた樹脂よりも体積抵 抗率が低く、しかも一定している導電性を有したセラミ ックスを提供すること。

【構成】 TiO2粉末に0.01~10mol%のM 2 O 5 (M=Nb、Sb又はTaのうち少なくとも1) 種)粉末を加えて混合、乾燥、成形した後、大気中にて 1000-1400℃で焼成し、体積抵抗率を103~ 1010 Ω·cmとしたTiOzの導電性セラミックス また、Al2Os粉末に1~70mol%のTiO2粉 末及び0.005~2mol%のM2Os粉末を加えて 混合、乾燥、成形した後、大気中にて1300~150 0℃で焼成し、体積抵抗率を103~1012Ω·c皿 としたAl2O3の導電性セラミックス。さらにこのA 1203の導電性セラミックスを、大気中にて1000 ~1200℃で熱処理し、体積抵抗率を106~109 Ω·cmとしたAl2O3の導電性セラミックス。

(2)

特闘平1-277825

【特許請求の範囲】

【南求項1】 粉末を混合、乾燥、成形し、その成形体 を焼成して成るセラミックスにおいて、該粉末が、Ti O2粉末とM3Os (M=Nb、Sb又はTaのうち少 なくとも1程) 粉末からなることを特徴とする導電性セ ラミックス。

1

【請求項2】 M2O5粉末の含有量が、TiO2粉末 に対し0.01~10mol%であることを特徴とする 請求項1記載の導置性セラミックス。

【請求項3】 成形体の焼成が、大気中にて1000~ 10 することにある。 1400℃で焼成することを特徴とする端求項1又は2 記載の導電性セラミックス。

【請求項4】 粉末を混合、乾燥、成形し、その成形体 を焼成して成るセラミックスにおいて、該粉末が、AI 2 Os粉末、TiO2粉末及びM2 O5 (M=Nb、S b又はTaのうち少なくとも1種) 粉末からなることを 特徴とする溥電性セラミックス。

【請求項5】 TiO2 粉末及びM2 O 5 粉末の含有量 が、Al2Os粉末に対し1~70mol%及び0.0 05-2mo1%であることを特徴とする請求項4記載 20 の導管性セラミックス。

【請求項6】 成形体の焼成が、大気中にて1300~ 1500℃で焼成することを特徴とする請求項4又は5 記載の導電性セラミックス。

【謂求項7】 成形体の焼成が、大気中にて1300~ 1500℃で焼成した後、さらに1000~1200℃ で熱処理することを特徴とする請求項4又は5記載の導 電性セラミックス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスに関し、 特に導電性セラミックスに関する。

[0002]

【従来の技術】IC基板などの電気部品は、絶縁性が必 要な反面、薛電破壊を起こすという問題がある。そのた め、静電気対策としては、絶縁性の高い材料の電気抵抗 を低くすることにより対応している。用いる材料のうち セラミックスでは電気抵抗を下げるのが難しいため、簡 単に電気抵抗を下げられる主にカーボン粉末を分散させ て電気抵抗を下げた樹脂が使用されている。

【0003】このようなカーボン粉束を分散させた樹脂 の電気抵抗は、樹脂中のカーボン粉末の量とカーボン粉 末同士の接触面積に依存する。そのため、樹脂の電気抵 抗の大きさは、カーボン粉末の樹脂中への混入量とその 分散度合いによって決まる。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来より使用 されているカーボン粉末を分散させた樹脂は、樹脂中に 混入するカーポン粉末が凝集して均一に分散しないこと

なばらつきが生じる。その結果としてカーボンの混入量 が一定であっても材脂の電気抵抗が大きくばらついて姿 動し、一定の電気抵抗値 (体徴抵抗率) を持つ樹脂が得 にくいため、静電気対策用としての樹脂の使用には問題 が生じていた。

2

【0005】本発明は、上述した電気部品に使う静電気 対策用に用いる樹脂が有する謀題に鑑みなされたもので あって、その目的は、樹脂に代えて体積抵抗率が低く、 しかも一定している導電性を有したセラミックスを提供

[0006]

【躁題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的 を達成するため、T1O2粉束にM2O5 (M=Nb、 Sb又はTaのうち少なくとも1種) 粉末を加えて混 合、乾燥、成形、焼成すればTiOzの導電性セラミッ クスになるとの知見を得て本発明を完成した。

【0007】また、上記のTiO2粉束とM2Os (M =Nb、Sb又はTaのうち少なくとも1種)との粉末 を、さらにA 1203 粉末に加えて同様に混合、乾燥、 成形、焼成すればAlaOsの導電性セラミックスが得 られるとの知見も得た。

【0008】上記TiO2粉末にM2O5粉末を加える 場合、M2 O 5 粉末の含有盪としては、T i O 2 粉末に 対し0.01~10mo1%であるとした (請求項 2)。0.01mol%より少ないと体積抵抗率は10 ¹¹Ω・cmより高くなり、絶縁性が高くなって静電気 対策用の材料として用いるのは好ましくない。また、1 0mo1%より多くなるとM2O5の体積割合が高くな って、体積抵抗率が一定しなくなりしかも I 0 ³ Ω · c 皿を割るようになってしまう。

【0009】上記粉末を混合、乾燥、成形した後の焼成 としては、大気中にて1000~1400℃の温度で焼 成することとした(請求項3)。大気中で焼成するの は、還元雰囲気下で焼成すると焼結体中のTiOzに酸 **薬欠陥が生じて焼結体の体積抵抗率が低くなりすぎるた** めである。また、焼成温度を1000℃より低くすると 焼結が不十分となり、1400℃を越えると粒子が異常 に成長して焼結体の強度が低くなり、いずれも製品とし て使用できない。

【0010】また、上記Al2O3粉末にTiO2粉末 及びM2O5粉末を加える場合、TiO2粉末及びM2 O5粉末の含有量としては、A12O3粉末に対し1~ 70mo1%及び0.005~2mo1%であるとした (請求項5)。 TiO2 粉末及UM3 O5 粉末の含有量 が1mo1%及び0.005mo1%より少ないと体積 抵抗率が高くなりすぎ、70mo1%及び2mol%よ り多いと体積抵抗率が一定せずまた103Ω·cmを割

【0011】これら粉末を混合、乾燥、成形した後の焼 から、カーポン粉末の量が同じでも分散の度合いに大き 50 成としては、大気中にて1300~1500℃の温度で 10

焼成することとした(請求項6)。大気中で焼成するの は、前述と同じく及元雰囲気下では体積抵抗率が低くな りすぎ、また焼成温度を1300℃より低くすると焼結 が不十分となり、1500℃より高くすると焼結体の強 度が弱くなって前述と同様製品として使用できない。

3

【0012】こうして作製されたセラミックスは導電性 セラミックスとなる。TiO2の導電性セラミックスの 場合は、M2 O5 粉末の含有量を上記の範囲にすれば体 **積抵抗率は10³~10¹0Ω・cmとなり、また、A** l 2 O 3 の導電性セラミックスの場合は、TiO2 粉末 とM2 Os 粉末の含有量を同様上記の範囲にすれば体積 抵抗率は103~1012Ω·cmとなる。そして、含 有するM2 O5粉末、またはTiO2粉末及びM2 O5 粉末の含有量を加減することにより、体積抵抗率の大き さを適宜調整することができるので、所図の体積抵抗率 を持つ導電性セラミックスを簡単に得ることができる。 【0013】また、上記で作製したAlzOsの導電性 セラミックスを、さらに大気中にて1000~1200 ℃の温度で熱処理することとした(諸求項7)。この熱 処理により体積抵抗率が10°~10°Ω・cmとな り、熱処理前に比べて体積抵抗率の巾を狭くすることが できる。このことは、Al2Os粉末に含むTiO2粉 末及UM2 05 粉末の含有量が多少変動しても、あるい は焼成温度が多少変動しても体積抵抗率は変動しないこ とを示していることになる。つまり体積抵抗率がより一 定なものが得られることになる。1000℃より低い温 度で熱処理しても変わらず、また1200℃より高い温 度で無処理すると体積抵抗率が高くなってしまう。

【0014】従来の樹脂に比べて、本発明で作裂した導 電性セラミックの方が体積抵抗率が一定であるのは、樹 30 脂では混入するカーボン粉末の量と分散の度合いで体積 抵抗率が左右されるが、本発明のTiOzの導電性セラ ミックスでは、M2 O5 の量と焼成温度に依存している からである。これは、M2 O5 粉末の量と焼成温度を-定にすれば、それに応じてセラミックスを構成している 個々の粒子が一定の導電性を有することによる。このこ とから、M2 O5の量は正確に量れるので一定にできる し、また焼成温度もかなり正確に一定にすることができ るので、M2 O5 の量と焼成温度を決めればそれに応じ た一定の体積抵抗率を持つ導電性セラミックスを得るこ 40 とができることになる。AI2 〇3 の導電性セラミック スの場合も同じである。

【0015】また、セラミックスを構成している導電性 の粒子の他にその薄電性の粒子よりもより低い体積抵抗 率を有する粒子が余分に必要以上に入り込むと、樹脂と 同じくその低い導電性を持った粒子の分散性だけに体釈 抵抗率の大きさがが左右されることになる。そのため、 TiO2 粉末にM2 O5 粉末を多く入れすぎると、ある いはA 1 2 O 3 粉末にT i O 2 粉末及びM 2 O 5 粉末を 多く入れすぎると体積抵抗率が一定しなくなることにな 50 じ方法で作裂し、評価した。それらの結果を表1に示

【0016】以上の通り、TiO2粉末にM2Os (M =Nb、Sb又はTaのうち少なくとも1種)粉末を、 あるいはA 1 2 O s 粉末にT i O 3 粉末とM 2 O 5 粉末 を加えて混合、乾燥、成形、焼成すれば、体積抵抗率が 低く一定した導電性セラミックスが得られる。またこの セラミックスは、有機物である樹脂に比べ耐熱性に極め て優れているため、高竜圧を印加しても発熱による熱変 形がほとんどない利点があり、さらに、負荷する印加電 圧の違いによる体積抵抗率の変化が小さいことから、例 えば何等かの理由で印加電圧が変動しても体積抵抗率の 変動に与える影響が少ない利点もある。

[0017]

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、 本発明をより詳細に説明する。

【0018】 (実施例1~10)

(1) TiO2の導電性セラミックスの作製 Ti02 の粉末原料に対し、Nb2 O 5 の粉末原料、S b2O5の粉末原料、またはTa2O5の粉末原料を表 1となるように配合し、それらを1PA (イソプロピレ ンアルコール)中に浸養してポールミルで混合した。得 られたスラリーをエパポレータにより乾燥し、100メ ッシュの節に通した粉末を成形した後、大気中で100 0~1400℃で3時間焼成してTi02 の導電性セラ

【0019】 (変施例11~19)

ミックスを作裂した。

(2) A 1 2 O 3 の導電性セラミックスの作製 Al2Osの粉末原料に対し、TiO2の粉末原料にさ らにNb2O5の粉末原料、Sb2O5の粉末原料、ま たはTa205の粉末原料を表2となるように配合し、 それらをIPA中に浸積してポールミルで混合した。得 られたスラリーをエパポレータにより乾燥し、100メ ッシュの篩に通した粉末を成形した後、大気中で130 0~1500℃で3時間焼成してA120%の導電性セ ラミックスを作裂した。

【0020】 (実施例20-28)

(3) A 1 2 O s の導電性セラミックスの熱処理 上述で作製したAl2O2の導電性セラミックスの体積 抵抗率を測定した後、さらに大気中で表3に示す温度で 熟処理した。

【0021】(4)評価

得られた導電性セラミックスの体積抵抗率を、表1、2 及び3に示す印加電圧を負荷して2端子法により測定し た。それらの結果を表1、2及び3に示す。

【0022】(比较例1~3)比較のために、表1のよ うにNb2 〇5 粉末の含有量を本発明の範囲外にした場 合、即ち加えなかった場合(比較例1)、多く加えた場 合(比較例2)または焼成温度を1000℃より低くし た場合(比較例3)の導電性セラミックスを実施例と同 (4)

特開平7-277825

す。

【0023】(比較例4~5) また比較のために、表2 のようにAl2O3粉末に対し、TiO2粉末とNb2 ○ 5 粉末の含有量を本発明の範囲外にした場合、即ち加 えた量が少なくさらに焼成温度を高くした場合(比較例 4)、多く加えた場合(比較例 5) の導電性セラミック スを実施例と同じ方法で作製し、評価した。それらの結果

5

*果を表2に示す。

【0024】 (比較例5~6) さらにまた比較のため に、実施例11及び15で作製した専電性セラミックス をさらに表3で示す温度で実施例と同じ方法で熟処理 し、評価した。それらの結果を表3に示す。 [0025]

6

		X mo1%	焼成温度 ℃	印加電圧 V	体積抵抗率 Ω·cm
実	1	0.01	1000	1000 500 100	1.1×10 ¹⁰ 1.1×10 ¹⁰ 1.0×10 ¹⁰
施施	2	0.1	1100	1000 500 100	2.5×10° 2.5×10° 2.5×10°
例	3	1.0	1200	1000 500 100	2.3×10° 2.3×10° 2.2×10°
<i>0</i> 4	4	10.0	1000	1000 500 100	9.2×10 ⁴ 9.2×10 ⁴ 9.1×10 ⁴
	5	0.1	1080	1000	1.1×10° 1.1×10°
	6	1.0	1250	1000	3.6×10° 3.4×10°
	. 4	10.0	1250	1000	9.2×10° 9.0×10°
	8	0.1	1100	1000 100	2.1×10 ⁷ 2.0×10 ⁷
	9	1.0	1400	1000 100	6.9×10 ⁵ 5.8×10 ⁵
	10	10.0	1100	1000 100	1.5×10° 1.5×105
比)	1	0.00	1150	1000 500 100	6.5×10 ¹¹ 6.5×10 ¹¹ 6.5×10 ¹¹
刚	2	20.0	1200	1000	6.0×10³
	3	1.0	900	和密化せず	_

[注] X:実施例1~4、比較例1~3はTiOzに対するNb.Osの含有量 実施例5~7はTiOxに対するSb.Osの含有量 実施例8~10はTiOzに対するTa.Osの含有量

[0026]

【岩2】

7

(5)

特闘平7-277825

						8
		X mol%	Y 001%	焼成温度 ^ ℃	印加電圧 V	体積抵抗率 Ω·cm
ľ	11	1.0	0.005	1500	1000	5.6×10 ¹¹
実	12	20.0	0.5	1420	500	7.9×10°
	13	40.0	0.8	1350	1000	4.1×10 ⁵
糖	14	60.0	1.8	1380	500	8.5×10°
72	15	70.0	2. 0	1810	1000	2.5×10°
例	16	10.0	0.01	1400	1000	5.6×10 ¹⁰
	17	40.0	1.5	1950	500	3.7×10 ^d
	18	40.0	1.0	1400	1000	1. 2 × 10*
\Box	19	60.0	1. 9	1300	500	5. 2× 10°
比較例	4	0.5	0.002	1600	1000	2.8×10 ¹²
例	5	80.0	8. 0	1400	1000	9.1×10°

[注] X:実施例、比較例ともA1.0.に対するTiO.の含有量Y:実施例11~15、比較例4~5はA1.0.に対するNb.0.の含有量実施例16~17はA1.0.に対するSb.0.の含有量実施例18~19はA1.0.に対するTa.O.の含有量

[0027]

【装3】

_					【表3】		
		X nol%	Y no1%	焼成温度 ℃	熟処理温度 ℃	印加電圧 V	体积抵抗率 Ω - c m
	20	1.0	0.005	1500	1000	1000	3. 0 × 10 °
実	21	20.0	0.5	1420	1150	500	6. 1 × 10°
	22	40.0	0.8	1950	1110	1000	4. 0 × 10 °
施	23	80.0	1.8	1380	1050	500	1. 2×10°
د د	24	70.0	2.0	1310	1180	1000	9. 1 × 10 °
例	25	10.0	0.01	1400	1100	1000	4. 8 × 10 °
PI	26	40.0	1.5	1950	1200	500	
	27	40.0	1.0	1400	1200	1000	2.8×10°
	28	50.0	1.9	1300	1100	500	3. 9 × 10 *
比	6	1.0	0.005	1500	900	1000	6.8×10*
比較例	7	70. a	2.0	1310	1300	1000	5. 6 × 10 1 1 9. 1 × 10 2

【0028】表1から明らかなように、実施例1~10においては、TiO2粉末に対しM2O5(M=Nb、Sb又はTaのうち少なくとも1種)粉末の含有量と焼成温度が本発明の範囲内にあるので、TiO2セラミックスの体積抵抗率はいずれも10³~10¹°Ω·cmの範囲にあり、M2O5粉末を含まない時の体積抵抗率

(10¹¹ Ω·cm以上) より低くなって導電性を示していた。なお、実施例2の組成と焼成温度で導電性セラミックスを別に10個作り、その体積抵抗率を測定したところ、2.0-2.7×10⁸ Ω·cmの範囲にあり一定していた。

50 【0029】また、表2から明らかなように実施例11

(6).

特角平7-277825

9

~19においても、A12O3 粉末に対しTiO3 粉末 及VM2O5 粉末の含有量と焼成温度が本発明の範囲内にあるのでA12O5 セラミックスの体積抵抗率は10 3 ~10 12 Ω · c mの範囲にあり、同様TiO2 粉末とM2O5 粉末を含まない時の体積抵抗率(10 14 Ω · c m以上)より低くなって導電性を示していた。なお、TiO2 セラミックスと同様に実施例13と同し組成と焼成温度で導電性セラミックスを別に10個作り、その体積抵抗率を測定したところ、3.9~4.2×10 5 Ω · c mの範囲にありこれも一定していた。

【0030】さらにまた、 表3から明らかなように実施 例20~27においては、 表2の実施例での体徴抵抗率 $^{10^3}$ ~ 10^{12} Ω ·cmであったのが、それを無処 理することにより 10^6 ~ 10^9 Ω ·cmと範囲が狭く なっていた。

【0031】これに対して本発明の範囲外、即ち、Ti O2粉末に対するNb2O5粉末の含有量が範囲外の比

10

[0032]

【発明の効果】以上の適り、本発明にかかる組成と焼成温度で作裂されたセラミックスは、TiO2の導電性セラミックス、またはA12O3の導電性セラミックスとなり、この導電性セラミックスはその組成と焼成温度を変えることにより、容易に所望の体積抵抗率を有するセラミックスが得られ、しかも有する体質抵抗率のばらつきが小さく一定のため、静電気対策用に問題なく用いることができる。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.